

Annales corrigées et commentées

Concours **BCPST**
2023/2024/2025

Physique Chimie

G2E

Agro-Véto

ENS



Thomas Fontecave
Pierre Adroguer
Frédéric Tayeb

CHIMIE

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, le candidat doit alerter au plus tôt le surveillant qui vérifiera et, éventuellement, remplacera le sujet.

Ce sujet comporte 15 pages numérotées de 1 à 15.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

AU PLUS PRÈS DE LA FAUNE ET DE LA FLORE SOUS-MARINE

D'abord en apnée, puis à l'aide de dispositifs ingénieux comme le scaphandre à casque et, plus tard, grâce au scaphandre autonome, il a été possible d'évoluer plus longtemps sous l'eau. Ces dispositifs ont servi des causes diverses : la réparation sous-marine (ponts, coques de bateau), les besoins militaires, mais aussi l'archéologie et la biologie marine.

L'observation et la connaissance des espèces sous-marines a donné lieu à d'importantes avancées dans le domaine de la chimie et de la biochimie : on peut par exemple citer le prix Nobel de chimie 2008 attribué à Osamu Shimomura, Martin Chalfie et Roger Tsien pour leur découverte et le développement de la protéine fluorescente verte, connue sous le sigle anglophone « GFP ». Il reste aujourd'hui d'actualité de s'interroger sur la façon d'approcher au plus près la faune et la flore sous-marine tout en tâchant de minimiser la perturbation de celles-ci, et ainsi poursuivre les recherches visant à s'inspirer des molécules du vivant.

Le sujet comporte **deux parties indépendantes**. La première traite du fonctionnement d'un dispositif subaquatique permettant de plonger sans libération de bulles, appelé

recycleur. La deuxième aborde la synthèse d'une toxine dérivant d'une cyanobactérie qui peut être présente sur des coraux, toxine prometteuse pour une utilisation thérapeutique dans le cadre de la lutte contre le cancer. Dans chacune des parties, **les sous-parties sont également indépendantes.**

1. LA PLONGÉE AU RECYCLEUR

Dans le cas du scaphandre traditionnel, le plongeur respire un gaz comprimé situé dans une bouteille par l'intermédiaire d'un détendeur. Le gaz est ensuite expiré et rejeté dans le milieu extérieur, d'où l'appellation scaphandre « en circuit ouvert ».

À l'inverse, le recycleur vise à réutiliser les gaz expirés, et constitue donc un circuit fermé (ou semi fermé, selon le type de recycleur). Ce faisant, le plongeur n'émet plus de bulles, et est bien plus silencieux. Cela facilite l'approche de la faune, moins gênée par les observateurs sous-marins. Plusieurs paramètres importants de la plongée sont également modifiés, comme l'équilibre du plongeur sous l'eau, ou encore le temps de plongée – qui est augmenté.

L'enjeu du recycleur est de capter une partie du dioxyde de carbone qui s'accumulerait au fil des expirations dans le circuit grâce à un filtre à chaux sodée, et de contrôler la composition du mélange de gaz que respire le plongeur (Figure 1)¹.

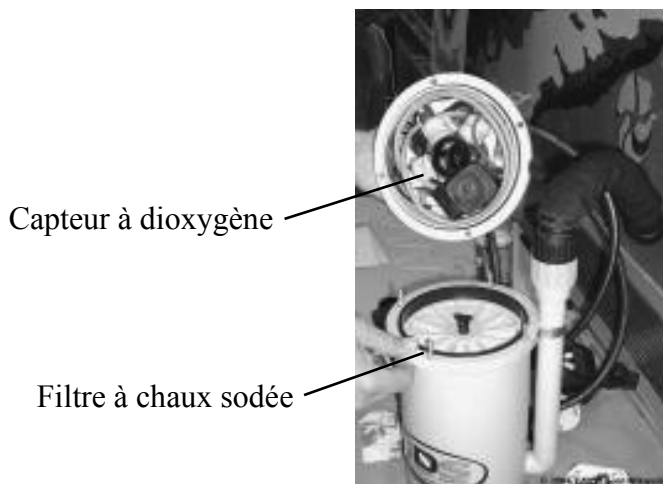


FIGURE 1 – Cartouche-filtrante de dioxyde de carbone (CO_2) d'un scaphandre-recycleur "Inspiration" montrant les trois capteurs de niveau de dioxygène (O_2).

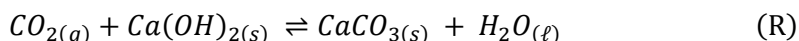
¹ Adapté de la source Wikipédia : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Plongee-RecycleurInspiration_20030221-160219_CartoucheFiltrante.jpg

1. A. Principe de la captation du CO₂ au sein d'un recycleur

La captation du dioxyde de carbone au sein du circuit d'air du recycleur peut se faire à l'aide d'un « filtre à chaux sodée ». Il s'agit d'un cylindre contenant de la chaux sodée : des granulats constitués d'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂), d'eau, et d'hydroxyde de sodium (NaOH) – ce dernier faisant office de catalyseur. Les filtres à chaux sodée sont également utilisés dans le milieu médical, notamment pour capter le CO₂ au sein du circuit respiratoire auquel est connecté le patient lors d'une anesthésie générale.

Composition en masse des granulats : hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂), environ 80 % ; eau, 10 à 20 % ; hydroxyde de sodium (NaOH), 3 à 4 %.

Le dioxyde de carbone diffuse au travers des porosités des granulats, au sein desquelles on considérera qu'il se produit la réaction (R) suivante :



Cette réaction n'est possible qu'en présence d'eau, d'où le fait que cette dernière apparaisse dans la composition initiale de la chaux sodée.

1. Le calcium se trouve dans la quatrième période et la deuxième colonne du tableau périodique. En déduire la configuration électronique de valence de l'atome de calcium dans son état fondamental, ainsi que la charge de l'ion calcium le plus communément formé.
2. Écrire l'équation de formation du dioxyde de carbone aqueux à partir du dioxyde de carbone gazeux.
3. Expliquer la formation des ions carbonate, nécessaires à la précipitation du carbonate de calcium CaCO₃, à partir du dioxyde de carbone aqueux. Écrire les équations associées en précisant la nature des réactions mises en jeu et le rôle du dioxyde de carbone aqueux.
4. Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de la réaction (R) à 298 K.
5. Exprimer puis calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (R) à 298 K.

6. En déduire la valeur de la constante d'équilibre associée à la réaction (R), à 298 K. Commenter.

Dans un cours de plongée niveau 4, on trouve la mention suivante : « *l'air chaud et humide [du recycleur] est vraiment plus agréable (effet "chaux sodée") comparé à l'air froid et sec du circuit ouvert [plongée en bouteille classique]* »

7. À partir des réponses précédentes, justifier chacun des deux points soulignés.
8. Estimer la durée d'utilisation d'un filtre contenant 2,5 kg de granulats (dont la composition correspond à celle donnée en début de partie), dans le cas d'une production de $1,6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ de CO_2 par l'utilisateur, à pression 1,0 bar et à 298 K. *Toute démarche de résolution sera prise en compte.*
9. En pratique, on constate que la durée d'utilisation d'un filtre est plus faible que celle qui a été calculée précédemment. Proposer une explication au fait que le CO_2 entrant dans le filtre à chaux sodée n'ait pas été intégralement fixé à la sortie du filtre. On considérera les mêmes conditions qu'à la question précédente.

1. B. Vérification de la cartouche de chaux sodée à l'issue d'une plongée

On trouve dans le mode d'emploi du recycleur SF2 ECCR, les indications suivantes concernant la durée d'utilisation de la chaux :

« La durée de vie de la chaux d'un filtre dépend de nombreux facteurs. La capacité d'absorption dépend principalement du type ou du fabricant, mais aussi du stockage, du remplissage du filtre, des conditions d'immersion, de la température, de l'effort, etc. [...] Un mauvais stockage entraîne un assèchement et donc une perte de réactivité de la chaux. La chaux fraîche, si elle n'est pas stockée de manière étanche, aura séché au plus tard au bout de 4 semaines. En outre, la chaux se lierait au CO_2 de l'air et perdrait ainsi sa capacité d'absorption. Un épurateur rempli ne doit donc pas rester trop longtemps en place. Cela ne pose pas de problème pour une plongée répétitive le week-end, mais il faut le remplacer au plus tard au bout de 2 semaines. »

On s'intéresse dans cette partie à l'analyse de la chaux sodée d'un filtre à l'issue d'une plongée, en particulier à la détermination de la composition en hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 et carbonate de calcium CaCO_3 . L'équipe de B. Rogalewicz a publié en 2020 une étude² de même nature dans le contexte médical. Leur procédure inclut notamment :

- des analyses par titrage après dissolution d'un échantillon dans l'eau ;
- une analyse de la décomposition du solide à température élevée.

1. B. 1. Titre alcalimétrique

L'analyse de l'échantillon par titrage est rapportée dans la publication comme suit :

L'échantillon est d'abord broyé à l'aide d'un mortier, puis 1,0 g de poudre est placé dans 1 L d'eau distillée. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 h. La suspension qui en résulte est ensuite titrée à l'aide d'une burette automatique par une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) à $c_a = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré, de sorte à déterminer l'alcalinité P (en présence de Phénolphthaleïne) et l'alcalinité M (en présence d'orange de méthyle, « Methylorange » en anglais). Trois portions de poudre ont été analysées pour chaque échantillon, de sorte à garantir la répétabilité des résultats.

Le pH de la suspension avant son titrage est élevé (environ 12).

On considère que l'échantillon de granulats étudié correspond à une chaux sodée à demi-usagée, c'est-à-dire que la moitié de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 a été transformée en carbonate de calcium CaCO_3 . On néglige pour les questions suivantes la présence d'autres espèces que le carbonate de calcium CaCO_3 et l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 dans la poudre, et l'on cherche à déterminer quelle(s) espèce(s) constitue(nt) le solide de la suspension.

- 10.** Exprimer puis calculer la quantité de matière en chacun des deux solides au sein de la masse $m_0 = 1,0 \text{ g}$ de poudre de granulats broyés. En déduire les concentrations en ions calcium et en ions carbonate prévues dans la solution préparée si la dissolution était totale.

² *Investigation and Possibilities of Reuse of Carbon Dioxide Absorbent Used in Anesthesiology*, Rogalewicz B, Czyłkowska A, Anielak P, Samulkiwicz P, Materials (Basel). **2020** Nov 9 ; 13 (21) : 5052

11. Justifier pourquoi à $\text{pH} = 12$, il n'est pas nécessaire de prendre en compte les propriétés acido-basiques des ions carbonate dans le cadre de l'étude de la dissolution de $\text{CaCO}_{3(s)}$.
12. Démontrer que, dans ces conditions, l'hydroxyde de calcium $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ ne peut pas exister, à la différence du carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$.

Afin de comprendre le principe de la détermination des alcalinités P et M mentionnées dans l'article et les informations que ces données apportent, on s'intéresse maintenant à un système simplifié homogène, où le carbonate de calcium CaCO_3 et l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 se trouvent intégralement sous forme dissoute.

À l'aide d'un logiciel adapté, on réalise la simulation du suivi pH-métrique du titrage d'un échantillon de chaux sodée demi-usagée selon le protocole de l'article, en négligeant toute présence de solide à l'état initial (Figure 2).

13. Faire l'inventaire des ions initialement présents dans la solution avant l'ajout de titrant.
14. Justifier le choix des deux indicateurs utilisés par les auteurs.
15. En vous appuyant sur la courbe, identifier les espèces présentes en solution à l'issue du virage de la phénolphthaléine, puis à l'issue de celui de l'orange de méthyle. En déduire, pour le virage de chacun des deux indicateurs colorés, la ou les équation(s) support de titrage correspondante(s).
16. Montrer que la connaissance des deux volumes correspondant aux virages respectifs de la phénolphthaléine et de l'orange de méthyle permet de déterminer la concentration initiale en ions hydroxyde et en ions carbonate. *Seules les expressions littérales sont attendues, sans relevé de valeur ni application numérique.*

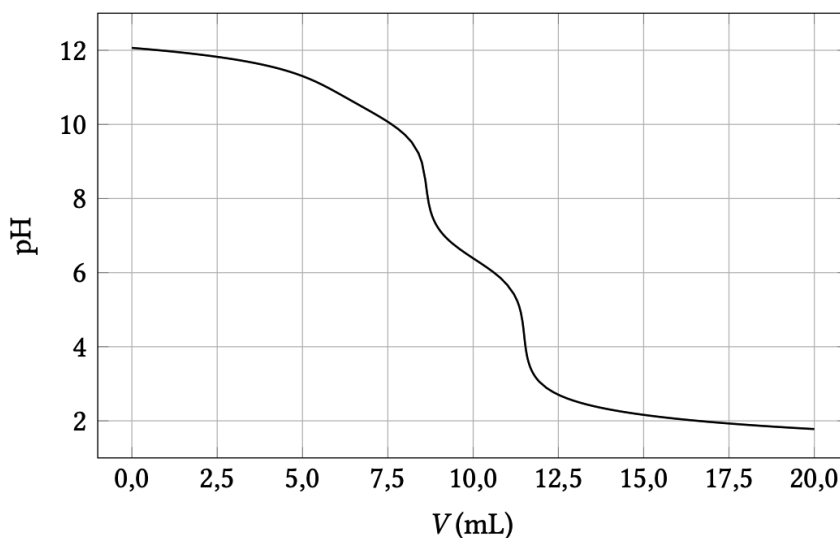


FIGURE 2 – Simulation du titrage correspondant à l'analyse d'une chaux sodée demi-usagée. Tous les solides sont considérés totalement dissous à l'état initial.

Une autre méthode d'analyse du solide mise en avant par les auteurs de la publication est l'étude de sa décomposition thermique, dont les résultats sont présentés dans la sous-partie suivante.

1. B. 2. Décomposition thermique et comparaison des échantillons

L'analyse de la décomposition thermique des échantillons est faite en plaçant le solide dans une enceinte au sein de laquelle la température est augmentée de manière contrôlée ($4\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$). Un dispositif permet de mesurer la masse du solide au fil de l'expérience. On trace alors le rapport entre la masse m de l'échantillon et la masse initiale m_i , exprimé en pourcentage, en fonction de la température de l'enceinte.

Les auteurs rapportent avoir, dans un premier temps, réalisé les courbes d'analyse pour un échantillon d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ pur, puis pour le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$ pur (Figure 3).

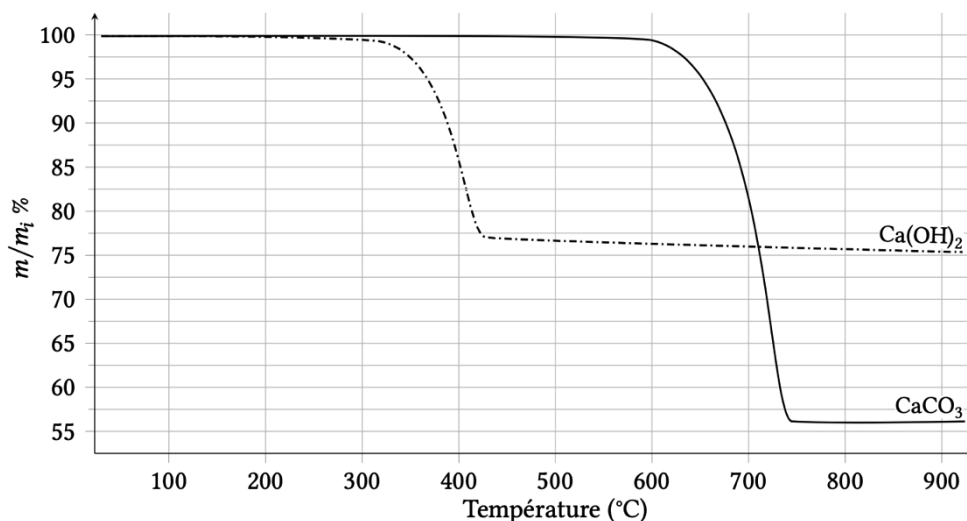


FIGURE 3 – Courbes d'analyse de la décomposition thermique de l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 et du carbonate de calcium CaCO_3 . En ordonnée, on reporte le rapport entre la masse m de l'échantillon et la masse initiale m_i , exprimé en pourcentage.

La décomposition thermique de chacun de ces deux solides conduit à l'oxyde de calcium CaO(s) et à la libération d'une petite molécule dont la formule dépend du solide considéré.

17. Mettre en évidence la molécule libérée lorsque l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 se décompose en oxyde de calcium en écrivant l'équation de la réaction correspondante. Même question pour la décomposition du carbonate de calcium CaCO_3 .

18. Vérifier, pour un solide au choix entre Ca(OH)_2 et CaCO_3 , que l'équation de sa décomposition est en accord avec la variation de masse lue sur le graphique (Figure 3).

Les auteurs ont ensuite appliqué cette même technique à une chaux sodée « fraîche », non utilisée, et à des échantillons de chaux sodée usagée, pour des durées d'utilisation différentes (Figure 4).

19. Interpréter l'évolution de l'allure des courbes selon la durée d'utilisation de la chaux sodée.

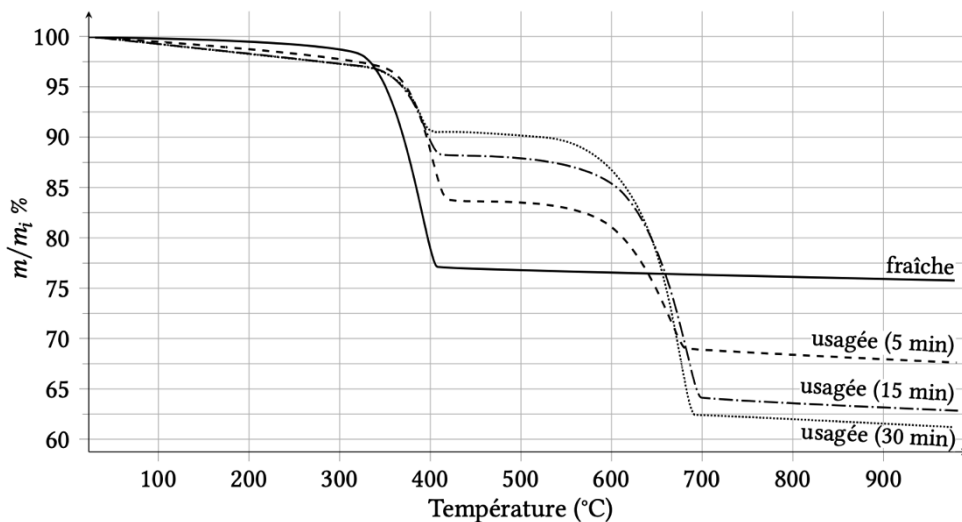


FIGURE 4 : – Courbes d’analyse de la décomposition thermique d’échantillons de chaux sodée après une durée d’utilisation variable.

1. C. Fonctionnement des capteurs à dioxygène

Un scaphandre-recycleur est équipé de capteurs à dioxygène (Figure 1), qui jouent un rôle crucial en matière de sécurité du plongeur. Le plus souvent, il s’agit de capteurs électrochimiques à base de plomb. Moins utilisés actuellement pour les recycleurs mais en constant développement – et d’ores et déjà utilisés dans d’autres domaines, comme le domaine médical – on rencontre également des capteurs optiques.

Ce type de capteur est basé sur l’extinction de la luminescence (par exemple de la fluorescence) d’un luminophore (comme un fluorophore) par le dioxygène du milieu, qui joue le rôle d’inhibiteur de luminescence. Le principe est applicable à des mesures en phase gaz, toutefois, dans un premier temps, on s’intéresse au principe en phase aqueuse pour plus de facilité.

L’échantillon contenant le luminophore est initialement exposé à une impulsion lumineuse de longueur d’onde donnée. Le luminophore, noté A, préalablement excité suite à l’absorption d’un photon (on notera cet état A^*), peut revenir à l’état fondamental de diverses manières, radiatives ou non. Les différents actes élémentaires que l’on considérera, ainsi que leurs constantes de vitesse respectives, sont indiqués dans le tableau de la page suivante.

	En l'absence d'inhibiteur	En présence d'inhibiteur (Q)
Désexcitation radiative	$A^* \xrightarrow{k_r} A + h\nu$	$A^* \xrightarrow{k_r} A + h\nu$
Désexcitation non radiative	$A^* \xrightarrow{k_{nr}} A$	$A^* \xrightarrow{k_{nr}} A$
Inhibition		$A^* + Q \xrightarrow{k_q} A + Q^*$

20. En l'absence d'inhibiteur, exprimer la vitesse de disparition de A^* en fonction des vitesses de désexcitation radiative et non radiative. En déduire une équation différentielle sur $[A^*]$.

21. Établir l'expression de la concentration $[A^*]$ en fonction du temps. On notera $[A^*]_0$ la concentration initiale en A^* . On posera τ_0 , le temps caractéristique :

$$\tau_0 = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

22. Préciser comment l'équation différentielle obtenue à la question **20** est modifiée en présence d'inhibiteur. En déduire la nouvelle expression de la concentration $[A^*]_Q$ en fonction du temps, en précisant l'expression d'un nouveau temps caractéristique τ associé. *La concentration en inhibiteur $[Q]$ est considérée indépendante du temps.*

23. Montrer que le rapport τ_0/τ peut se mettre sous la forme (1) ci-dessous, appelée « relation de Stern-Volmer ».

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K[Q] \quad (1)$$

où K est une constante dont on donnera l'expression.

La relation de Stern-Volmer est transposable en phase gaz, où elle prend la forme (2) :

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV}p(O_2) \quad (2)$$

K_{SV} étant la constante de Stern-Volmer et $p(O_2)$ la pression partielle en dioxygène.

Dans leur publication³, S. Borisov et un ensemble de collègues font état du développement d'un capteur basé sur ce principe d'extinction de la luminescence d'un complexe métallique dispersé sur des particules de silice en présence de dioxygène. Ce capteur permet de détecter et mesurer des pressions partielles très faibles de dioxygène.

Le spectre d'absorbance d'un des complexes métalliques utilisés et celui de la lumière qu'il émet suite à son excitation sont donnés ci-après (Figure 5).

24. Rappeler, dans le cadre du phénomène de fluorescence, comment s'interprète la différence d'énergie entre les photons absorbés par le fluorophore et ceux qu'il émet.
25. Dédurre des spectres fournis la longueur d'onde optimale d'excitation du complexe métallique utilisé comme luminophore.

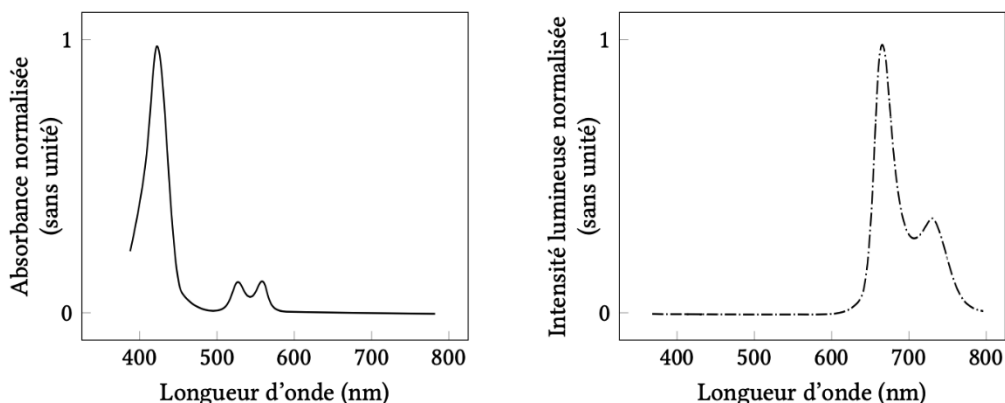


FIGURE 5 – Spectres d'absorbance (à gauche) et d'émission (à droite) d'un des complexes métalliques utilisés comme luminophore dans la publication.

La calibration du capteur est basée sur la relation de Stern-Volmer (2) donnée plus haut. La courbe de Stern-Volmer ci-dessous (Figure 6) montre l'évolution de τ_0/τ en fonction de la pression partielle en dioxygène, pour un des complexes métalliques utilisés dans cette étude.

³ Novel optical trace oxygen sensors based on platinum (II) and palladium (II) complexes with 5,10,15,20-meso-tetrakis- (2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-porphyrin covalently immobilized on silica-gel particles, Sergey M. Borisov, Philipp Lehner, Ingo Klimant, Analytica Chimica Acta 690 (2011) 108-115.

26. Expliquer en quoi ce graphique est compatible avec le modèle de Stern-Volmer, puis estimer la valeur de la constante de Stern-Volmer K_{SV} pour le système à 5 °C.
27. Expliquer en quoi la courbe obtenue permet effectivement d'envisager le dispositif comme un capteur de dioxygène.

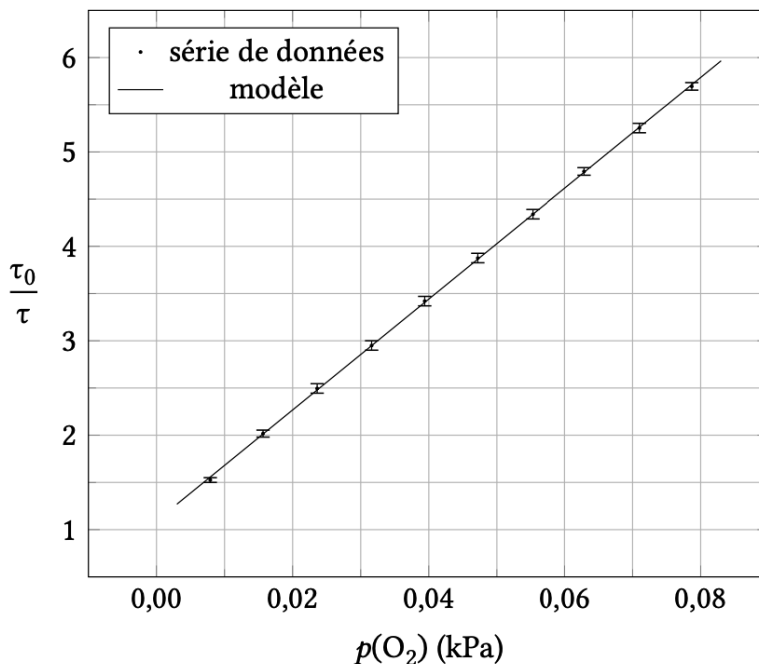


FIGURE 6 – Courbe de Stern-Volmer obtenue pour un des complexes métalliques (à $T = 5$ °C), faisant figurer pour chaque point la barre d'incertitude sur τ_0/τ .

2. SYNTHÈSE DE LA (+)-KALKITOXINE

Lyngbya majuscula, une cyanobactérie identifiée dans les Caraïbes, a démontré une toxicité envers certains poissons et crustacés. Plusieurs toxines qu'elle libère ont été identifiées et leur étude a montré qu'elles étaient prometteuses en vue d'applications dans le domaine médical⁴. Parmi ces toxines intéressantes figure la (+)-kalkitoxine. Sa structure a été élucidée, et il a été montré qu'elle présentait une toxicité envers certaines

⁴ *Antillatoxin and kalkitoxin, ichthyotoxins from the tropical cyanobacterium Lyngbya majuscula, induce distinct temporal patterns of NMDA*, F.W. Berman, W.H. Gerwick, T.F. Murray, *Toxicon* 37 **1999** 1645-1648

cellules neuronales du rat, en lien avec un récepteur de ces cellules. La (+)-kalkitoxine a donc été envisagée comme potentiel agent anti-tumoral ; plusieurs voies de synthèse ont été proposées, dont celle de l'équipe de J. D. White⁵ en 2003, à laquelle on s'intéresse ici.

L'enjeu de la synthèse de White (Figure 7) réside en l'obtention de la stéréochimie souhaitée pour la (+)-kalkitoxine, et ce de la manière la plus efficace possible. Dans un premier temps, on étudiera l'étape-clef mise en avant dans la publication : l'obtention du composé **H**, où une partie importante de la stéréochimie de la (+)-kalkitoxine a été fixée. On s'intéressera ensuite à la préparation préalable du produit **E** avec la stéréochimie désirée, en vue de son utilisation dans la séquence-clef. Enfin, on étudiera deux étapes ultérieures de la synthèse (faisant intervenir respectivement les composés **I** et **L**) où les derniers centres stéréogènes doivent être introduits, et ce sans être altérés.

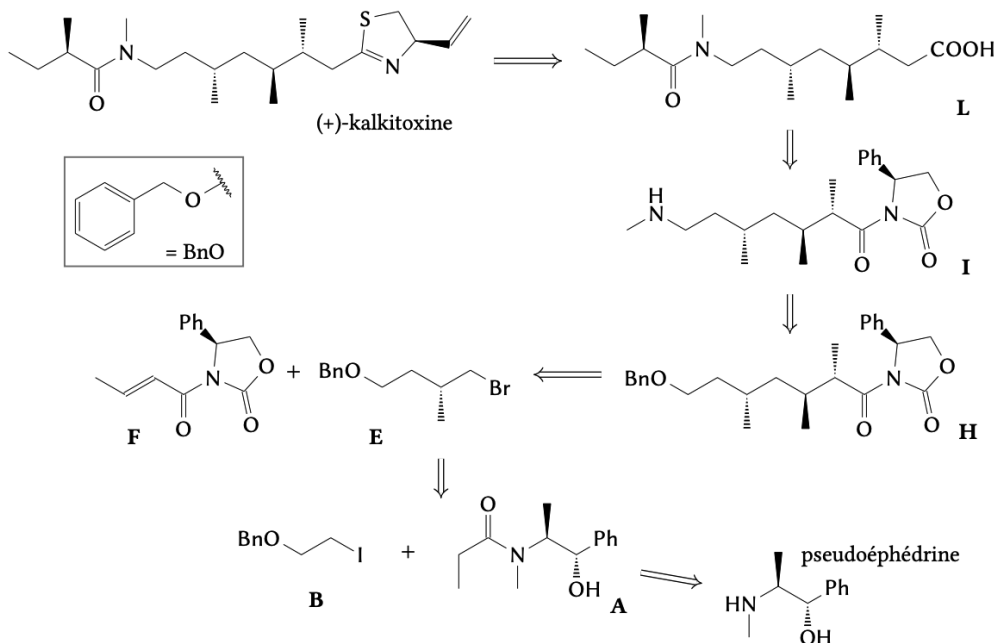


FIGURE 7 – Schéma rétrosynthétique de la (+)-kalkitoxine selon l'équipe de White.

⁵ *Total Synthesis of (+)-kalkitoxin*, James D. White, Chang-Sun Lee and Qing Xu, Chem. Commun., **2003**, 2012-2013

2.A. Enjeux stéréochimiques de la synthèse et étude de la séquence-clef

28. Au vu de la structure de la (+)-kalkitoxine, dénombrer les stéréoisomères que l'on pourrait potentiellement obtenir au cours de sa synthèse, si aucune précaution de stéréosélectivité n'était employée.
29. Justifier l'importance de l'obtention du stéréoisomère cible en vue de l'utilisation visée pour la (+)-kalkitoxine synthétisée.

L'étape-clef mise en avant dans la publication de White est l'obtention de l'intermédiaire **H** (Figure 8). Les auteurs indiquent en effet que la séquence choisie permet d'installer efficacement la relation stéréochimique qu'ils appellent « 1, 2, 4-anti,anti-triméthyl », identifiable dans la (+)-kalkitoxine.

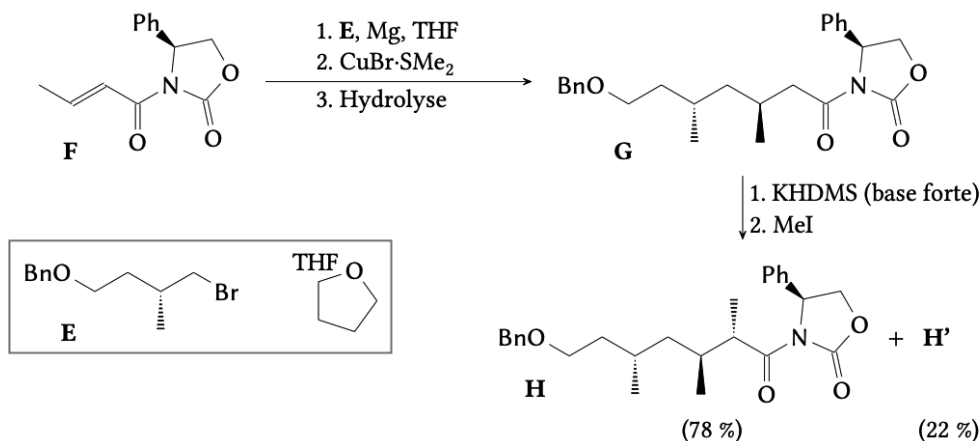


FIGURE 8 – Séquence-clef de la synthèse de l'équipe de White, installation de la stéréochimie « 1, 2, 4-anti,anti-triméthyl » de la (+)-kalkitoxine.

Lors de la transformation du composé **F** en produit **G** (Figure 8), un mélange est préparé en amont à partir du composé **E**, de magnésium solide, et de tétrahydrofur (THF). La synthèse se poursuit ensuite avec l'ajout du complexe de cuivre, puis du composé **F**.

30. Représenter la structure de l'intermédiaire **E'**, obtenu lors de la préparation du mélange magnésium solide, composé **E**, et THF.

31. Justifier l'emploi du tétrahydrofurane (THF) comme solvant de cette transformation, et préciser trois précautions expérimentales qui doivent être prises lors de la préparation de cet intermédiaire **E'**, en justifiant chacune.
32. Proposer une structure pour le produit alternatif **H'**, également obtenu après l'ajout de l'iodure de méthyle (MeI). Déterminer si les deux composés **H** et **H'** peuvent être distingués par chromatographie sur couche mince.

2.B. Préparation préalable du composé **E** à l'aide d'un auxiliaire chiral

Comme précisé dans la partie précédente, l'obtention de la configuration désirée pour chaque centre stéréogène est primordiale. Afin d'obtenir le (2R)-4-benzyloxy-1-bromo-2-méthylbutane (composé **E**), les auteurs se sont appuyés sur une publication de l'équipe de Myers⁶, qui utilise un amide **A** dérivé de la pseudoéphédrine, une amine chirale facilement accessible et peu chère (Figure 9). Une fois la stéréochimie souhaitée obtenue pour le nouveau centre, la partie pseudoéphédrine (indiquée en pointillés dans les deux figures suivantes) est ensuite retirée en clivant l'amide, puis le produit ainsi obtenu **D** est converti en composé **E**. On dit que la pseudoéphédrine joue le rôle d'auxiliaire chiral.

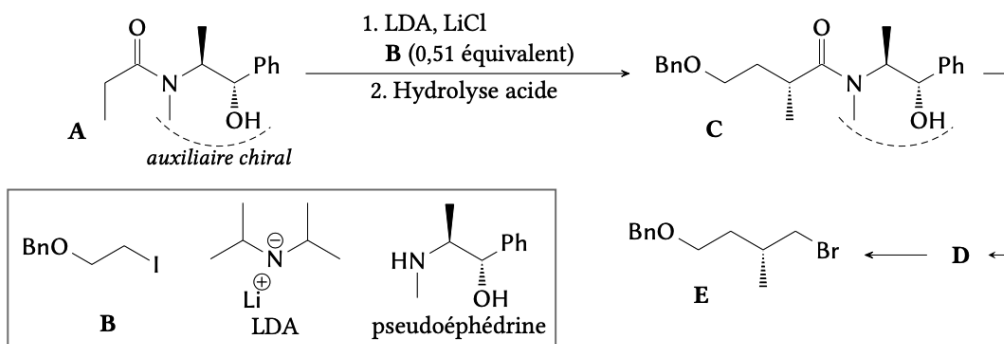


FIGURE 9 – Obtention du composé **E** avec la stéréochimie souhaitée.

On ne s'intéressera pas au rôle du chlorure de lithium LiCl.

⁶ *Pseudoephedrine as a Practical Chiral Auxiliary for the Synthesis of Highly Enantiomerically Enriched Carboxylic Acids, Alcohols, Aldehydes, and Ketone*, Andrew G. Myers, Bryant H. Yang, Hou Chen, Lydia McKinstry, David J. Kopecky, and James L. Gleason J. Am. Chem. Soc. **1997**, *119*, 6496-6511

- 33.** Rappeler l'ordre de grandeur du pK_a du couple amine/amidure, et identifier deux sites du composé **A** pouvant réagir avec le diisopropylamidure de lithium (LDA). Proposer, en justifiant, un nombre d'équivalents de LDA à utiliser en vue de l'obtention du produit **C**.
- 34.** Proposer un mécanisme rendant compte de la formation du produit **C** à partir du composé **A**, sans considération stéréochimique et sans tenir compte du chlorure de lithium LiCl.
- 35.** Montrer que la formation du produit **C** est chimiosélective et stéréosélective.

On donne ci-dessous un extrait du mode opératoire présenté par les auteurs, correspondant aux traitements et purifications mis en place après avoir fait réagir les composés **A** et **B** en vue de l'obtention du produit **C**.

[...] Le mélange est placé sous agitation pendant 15 h à température ambiante. Le milieu est ensuite traité par une solution saturée de chlorure d'ammonium (NH_4^+ , Cl^-), puis le mélange est extrait par de l'éthanoate d'éthyle (200 mL x 2). Les phases organiques combinées sont lavées par une solution de chlorure d'ammonium, puis par une solution de chlorure de sodium saturée. La phase organique résultante est séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est évaporé sous pression réduite, et le résidu est purifié par chromatographie sur colonne. On obtient alors 1,39 g de composé **C** (rendement 98 %) sous forme d'une huile incolore.

- 36.** Justifier l'emploi d'un acide faible, comme les ions ammonium, pour l'étape d'hydrolyse.
- 37.** Lister les espèces présentes dans chacune des deux phases lors de l'extraction du mélange par l'éthanoate d'éthyle, et justifier la nécessité d'une purification ultérieure du résidu obtenu après évaporation du solvant.

La publication de l'équipe de Myers⁶ sur laquelle se sont appuyés les auteurs pour la synthèse de la (+)-kalkitoxine présente à la fois des résultats de synthèse de produit alkylés (analogues du produit **C**), mais aussi différentes voies de clivage de l'amide synthétisé pour retirer la partie « auxiliaire chiral » de la molécule obtenue. Les résultats relatifs à l'un des amides de la publication de Myers sont présentés ci-après (Figure 10).

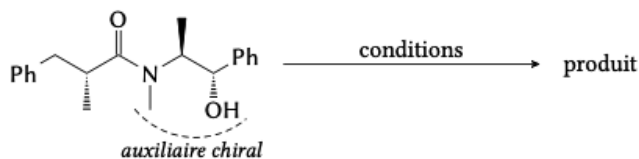
En s'appuyant sur les données de Myers, l'équipe de White a choisi des conditions permettant de transformer le composé **C** en produit **D** (Figure 9), lui-même converti en une étape pour aboutir au composé **E** ciblé.

- 38.** À partir des données fournies (Figure 10) et en justifiant le raisonnement, proposer un choix de conditions expérimentales permettant l'obtention du produit **D** et préciser les conditions opératoires envisagées pour le convertir en composé **E**.

Dans la publication de White, des conditions plus spécifiques sont utilisées pour transformer le composé **D** en produit **E**. À l'issue de cette transformation, il faut s'assurer de la présence du groupe O-benzyle (OBn) dans le produit **E**, car il doit y jouer le rôle de groupe protecteur lors de l'étape suivante. Les signaux suivants sont rapportés dans la publication, suite à une analyse RMN ^1H (300 MHz) du produit **E**, dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) :

δ (ppm) : 7,29-7,42 (m, 5H) ; 4,54 (s, 2H) ; 3,57 (dt, $J = 3,3$ et $0,1$ Hz, 2H) ; 3,47 (dd, $J = 9,9$ et $4,8$ Hz, 1H) ; 3,40 (dd, $J = 9,9$ et $5,7$ Hz, 1H) ; 2,03-2,11 (m, 1H) ; 1,83 (m, 1H) ; 1,59 (m, 1H) ; 1,07 (d, $J = 6,6$ Hz, 3H).

- 39.** Sans s'intéresser à l'attribution complète du spectre, rendue plus difficile ici du fait de la présence d'un centre stéréogène, identifier le signal correspondant aux protons du substituant méthyle du composé **E**, puis justifier sa multiplicité.
- 40.** Identifier parmi les signaux fournis ceux qui permettent de s'assurer sans ambiguïté que le groupement O-benzyle (OBn) est toujours présent dans le produit **E** synthétisé.



	Conditions	Produit obtenu	Durée	Rendement
a	FeCl ₃ (5 équivalents) solvant : mélange eau-dioxane reflux		48 h	94 %
b	ZrOCl ₂ (5 équivalents) solvant : mélange eau-dioxane reflux		48 h	92 %
c	 solvant : THF, 0 °C		6 h	84 %
d	 solvant : THF, 0 °C		1 h	90 %
e	1. LiAlH(OEt) ₃ solvant : mélange hexane-THF 2. Hydrolyse acide (acide trifluoroacétique, HCl 1 mol · L ⁻¹)		1 h	76 %
f	1. BuLi solvant : éther diéthylique 2. Traitement acide		15 min	89 %

FIGURE 10 – Structure et conditions de clivage d'un des amides étudiés par Myers.

2.C. Introduction des derniers centres stéréogènes

Les étapes finales de construction du squelette de la (+)-kalkitoxine où les derniers centres stéréogènes sont introduits sont deux amidifications (Figure 11).

Pour les réaliser, White utilise ici des conditions douces permettant de coupler un acide carboxylique et une amine : le composé **I** est couplé au réactif **J** de sorte à obtenir le produit **K** en présence d'un agent de couplage, ici l'EDC, ainsi que deux autres réactifs (HOAt et DIPEA).

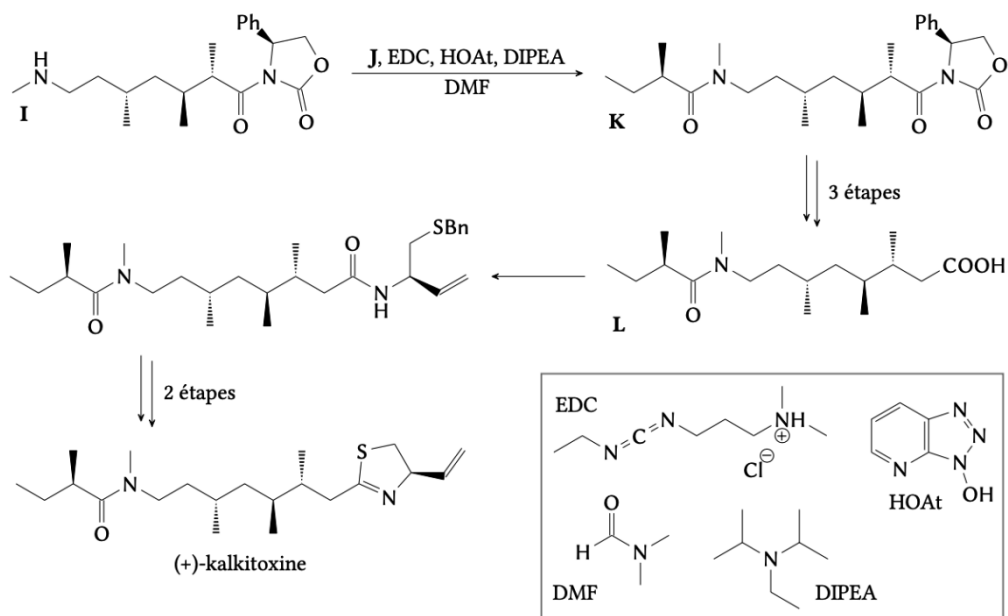
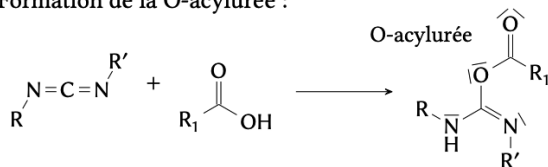


FIGURE 11 – Construction du squelette final, avec introduction des derniers centres stéréogènes.

41. Représenter le réactif **J** qui doit réagir avec le composé **I** afin d'obtenir le produit **K**, et donner son nom en nomenclature systématique, en justifiant l'attribution d'éventuel(s) stéréodescripteur(s).
42. Proposer une autre méthode de synthèse du produit **K** à partir du composé **I**, puis détailler le mécanisme d'obtention du fragment **K** par cette méthode.

L'agent de couplage utilisé par White – l'EDC – fait partie de la famille des carbodiimides, au même titre que le DCC. Ils permettent tous deux l'activation *in situ* de la fonction acide carboxylique sous la forme d'un intermédiaire O-acyluré (Figure 12). Un des avantages de l'EDC par rapport à un autre carbodiimide usuel comme le DCC est que la dialkylurée, sous-produit de la réaction, est soluble dans l'eau lorsqu'on utilise l'EDC, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on emploie du DCC. Cela peut faciliter l'étape de traitement de la réaction.

- Formation de la O-acylurée :



- Devenir de la O-acylurée : mécanisme

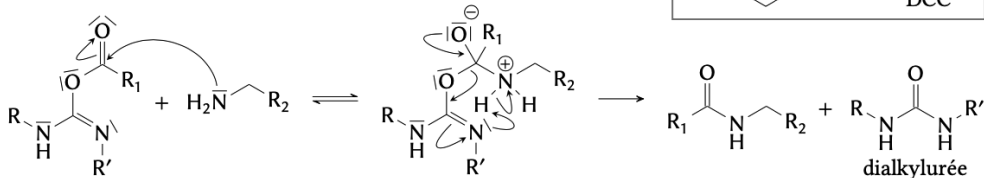


FIGURE 12 – Activation d'acide carboxylique par des agents de couplage de type carbodiimide : structures, O-acylurée, mécanisme de son devenir, dialkylurée.

43. Justifier en quoi le passage par l'intermédiaire O-acylurée constitue une activation de fonction.

44. Représenter les dialkylurées obtenues comme sous-produit dans le cas de l'EDC et du DCC, justifier la différence de solubilité dans l'eau observée expérimentalement.

Il a été constaté, dans le cas de synthèses d'amides à partir d'acide carboxylique ou d'amine présentant un centre stéréogène en alpha, que celui pouvait être (au moins partiellement) inversé : on parle d'épimérisation. Ceci engendrerait une perte d'intégrité stéréochimique problématique en vue de la synthèse du produit final. Les conditions douces utilisées par White peuvent permettre de limiter cette épimérisation.

45. Proposer une méthode expérimentale permettant, si le réactif **J** était couplé avec une amine quelconque achirale, de quantifier un éventuel phénomène d'épimérisation. Établir l'expression des pourcentages respectifs des deux stéréoisomères de l'amide obtenu en fonction de la ou des grandeur(s) mesurée(s).

DONNEES POUR L'ENSEMBLE DU SUJET

Constantes de gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Masses molaires

Élément	H	C	O	Ca
$M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	1,0	12,0	16,0	40,1

Données thermodynamiques à 298 K

	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 (\text{s})$	$\text{CaCO}_3 (\text{s})$	$\text{H}_2\text{O} (\ell)$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-395,5	-986,2	-1206,9	-285,8
$S^\circ_m (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	213	83,4	92,9	69,9
pK_s		5,3	8,4	

Données sur les composés acido-basiques

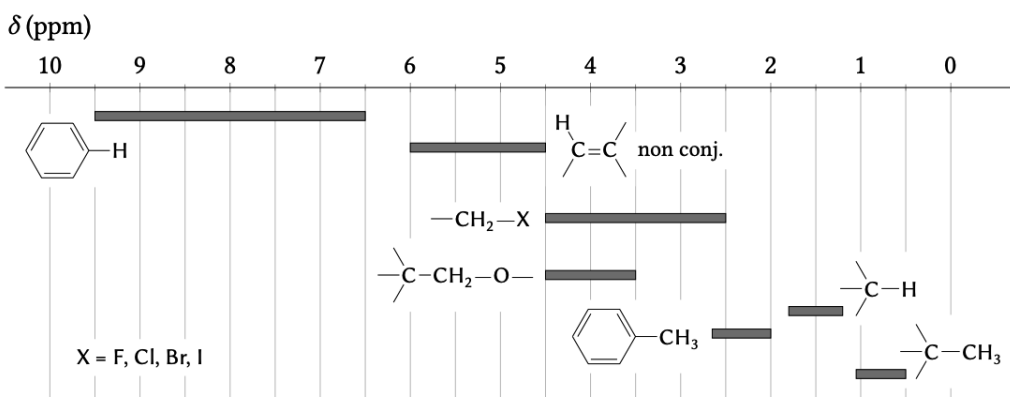
pK_a des couples acido-basiques successifs liés au dioxyde de carbone aqueux :
6 ; 10

Zones de virage d'indicateurs colorés

- Phénolphtaléine : (incolore) 8,2 – 10 (rose)
- Orange de méthyle : (rouge) 3,1 – 4,4 (jaune)

Données spectroscopiques

Quelques ordres de grandeur de déplacement chimique en RMN ^1H



Structures de quelques molécules et substituants organiques courants



diméthylformamide
(DMF)



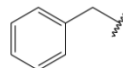
dioxane



tétrahydrofurane
(THF)



phényl
(Ph)



benzyl
(Bn)

FIN DU SUJET

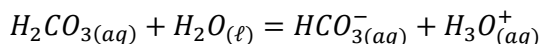
1. Ca : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

Le calcium peut facilement perdre ses deux électrons de valence 4s pour former l'ion Ca²⁺.

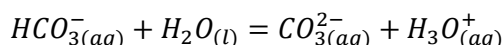
2. $CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} = H_2CO_{3(aq)}$.

Remarque: le rapport du jury indique que $CO_2(g) = CO_2(aq)$ était également accepté.

3. Le CO_2 dissout dans l'eau joue le rôle d'acide. Il réagit avec l'eau pour former sa base conjuguée HCO_3^- :



L'ion hydrogénocarbonate formé est aussi acide et réagit à nouveau avec l'eau pour former l'ion carbonate :



4. On utilise la loi de Hess, appliquée aux réactions standard de formation :

$$\Delta_R H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

$$\Delta_R H^\circ = \Delta_f H^\circ_{CaCO_{3(s)}} + \Delta_f H^\circ_{H_2O_{(l)}} - \Delta_f H^\circ_{Ca(OH)_{2(s)}} - \Delta_f H^\circ_{CO_{2(g)}}$$

$$AN : \Delta_R H^\circ = -111,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. $\Delta_R S^\circ = \sum_i \nu_i S^\circ_{m_i}$.

$$\Delta_R S^\circ = S^\circ_{m_{CaCO_{3(s)}}} + S^\circ_{m_{H_2O_{(l)}}} - S^\circ_{m_{Ca(OH)_{2(s)}}} - S^\circ_{m_{CO_{2(g)}}}$$

$$AN : \Delta_R S^\circ = -133,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ$$

$$AN : \Delta_R G^\circ = -71,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. $K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_R G^\circ}{RT}\right)$. AN : $K^\circ = 3,0 \cdot 10^{12}$.

La réaction de capitation du CO_2 par la chaux est très quantitative car sa constante est supérieure à 10^3 .

7. La réaction de captation du CO_2 étant exothermique, le compartiment du recycleur est chaud.

De plus, cette réaction produit de l'eau, donc l'air est humide.

8. Calculons dans un premier temps la quantité de matière de calcium contenue dans $m = 2,5$ kg de granulats :

$$m_{Ca(OH)_2} = 80\% \times m ; n_{Ca(OH)_2} = \frac{m_{Ca(OH)_2}}{M_{Ca(OH)_2}} = \frac{80\% \times m}{M_{Ca} + 2M_O + 2M_H}.$$

Notons D le débit de CO_2 : on cherche le temps Δt tel que la quantité n_{CO_2} produite soit égale à la quantité de calcium (car la stœchiométrie entre le calcium et le CO_2 est 1:1).

Or le volume de CO_2 produit est $D\Delta t$ donc $n_{CO_2} = \frac{P^0 D \Delta t}{RT}$, avec D converti en $m^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

$$\text{Ainsi } \frac{P^0 D \Delta t}{RT} = n_{Ca(OH)_2} = \frac{80\% \times m}{M_{Ca} + 2M_O + 2M_H} ; \Delta t = \frac{80\% \times m}{M_{Ca} + 2M_O + 2M_H} \frac{RT}{P^0 D}$$

$$AN : \Delta t = \frac{0,8 \times 2500}{40,1 + 2 \times 16 + 2} \frac{8,31 \times 298}{10^5 \times 1,6 \cdot 10^{-3}} ; \Delta t = 418 \text{ min} \approx 7h.$$

9. Le CO_2 ne peut réagir qu'avec les ions calcium (II) qui sont en surface des particules de chaux. Le CO_2 ne diffuse pas ou peu à travers le matériau solide. Ainsi, seule une fraction de la chaux peut capter du CO_2 et être convertie en carbonate de calcium. De plus la cinétique de cette réaction n'est peut-être pas suffisamment rapide pour absorber les $1,6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ de CO_2 .

10. Dans 1g de poudre, il y a environ 80% de $Ca(OH)_2$ soit 0,8g, ce qui correspond à une quantité de matière en $Ca(OH)_2$ de $1,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. Il y a donc $1,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de Ca^{2+} après dissolution totale et si le recycleur est à demi-usagée, $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions carbonates.

11. A $pH=12$, on $pH > pK_a(HCO_3^-/CO_3^{2-}) + 1 = 10 + 1$, donc les ions carbonates sont majoritaires.

12. A $pH=12$, on a $[HO^-] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. De plus $[Ca^{2+}] = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ainsi $\frac{[Ca^{2+}][HO^-]^2}{c^{\circ 3}} = 1,08 \cdot 10^{-6} < K_{sCa(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-6}$ donc le précipité d'hydroxyde de calcium n'est pas présent.

$\frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{c^{\circ 2}} = 1,08 \cdot 10^{-2} \times 5,4 \cdot 10^{-3} = 5,8 \cdot 10^{-5} > K_{sCaCO_3} = 10^{-8,4}$. Le précipité de carbonate de calcium est présent dans ces conditions.

13. Il y a initialement des ions Ca^{2+} , HO^- et CO_3^{2-} . (Il y a aussi des H_3O^+ mais en très faible quantité à $pH=12$.)

14. Sur la figure 2, il y a un premier saut de pH entre 10 et 7. Ce saut provoquera le virage de la phénolphthaléine. Il y a un second saut entre 5 et 3, qui provoquera le virage de l'orange de méthyle.

15. A l'issu du premier saut le pH est de 7, donc les HO^- ont pratiquement tous réagi et les carbonates sont passés sous forme d'hydrogénocarbonates.

A l'issu du second saut, les hydrogénocarbonates sont passés sous forme de CO_2 dissout.

Ainsi, il y a 3 basicités dosées par l'acide :

-les ions hydroxydes : $\text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ $K^\circ = 1/K_e = 10^{14}$

-les ions carbonates : $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ $K^\circ = 1/K_{a2} = 10^{10}$

- les hydrogénocarbonates : $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ $K^\circ = 1/K_{a1} = 10^6$

Le premier saut correspond à la fin des deux premières réactions.

Le second saut correspond au dosage des hydrogénocarbonates.

16. La deuxième partie du dosage permet de retrouver la concentration en ions carbonates :

$$c_a(V_{eq2} - V_{eq1}) = c_{\text{CO}_3^{2-}} V_0$$

$$c_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{c_a(V_{eq2} - V_{eq1})}{V_0}$$

La relation à l'équivalence à la première équivalence est :

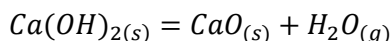
$$c_a V_{eq1} = (c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{HO}^-}) V_0$$

$$c_{\text{HO}^-} = \frac{c_a V_{eq1}}{V_0} - c_{\text{CO}_3^{2-}}$$

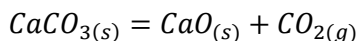
$$c_{\text{HO}^-} = \frac{c_a}{V_0} (V_{eq1} - (V_{eq2} - V_{eq1}))$$

$$c_{\text{HO}^-} = \frac{c_a}{V_0} (2V_{eq1} - V_{eq2})$$

17. La décomposition thermique de l'hydroxyde de calcium libère une molécule d'eau, en effet :



La décomposition thermique du carbonate de calcium libère une molécule de CO_2 , en effet :



18. Si l'on choisit Ca(OH)_2 , l'eau contenue dans Ca(OH)_2 représente une fraction $\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}} = 24\%$ de la masse. Ce qui correspond à la fraction de masse perdue entre la température ambiante et 900°C ($100\%-75\%$ environ, toute l'eau n'est pas encore partie à cette température, le solide continue à perdre de la masse.).

Si l'on choisit CaCO_3 , le CO_2 contenu dans CaCO_3 représente une fraction $\frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CaCO}_3}} = 44\%$ de la masse. Ce qui correspond à la fraction de masse perdue entre la température ambiante et 900°C ($100\%-56\%$).

19. La chaux sodée « fraîche » à la même courbe d'analyse thermique que l'hydroxyde de calcium pur.

Les échantillons usagés sont des mélanges d'hydroxyde de calcium et de carbonate de calcium. En effet la perte de masse vers 400° correspond à la déshydratation et la perte de masse vers 650° correspond à la libération de CO_2 . Plus la chaux est usagée, plus la perte de masse par libération de CO_2 est importante, car le matériau a capté plus de CO_2 . Plus la chaux est usagée, plus la quantité de Ca(OH)_2 est faible, car il a réagi avec CO_2 pour former CaCO_3 .

20. $v_{\text{disp } A^*} = v_r + v_{nr}$

Or les réactions de désexcitation radiatives et non radiatives sont des actes élémentaires, qui obéissent à la loi de Van't Hoff, d'où :

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = (k_r + k_{nr})[A^*]$$

21. $[A^*] = \lambda e^{-\frac{t}{\tau_0}}$ avec $\tau_0 = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$ et λ une constante.

Or en $t=0$, $[A^*] = [A^*]_0 = \lambda$, d'où :

$$[A^*] = [A^*]_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}}$$

22. En présence d'inhibiteur : $v_{\text{disp } A^*} = v_r + v_{nr} + v_q$

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = (k_r + k_{nr} + k_q[Q])[A^*]$$

D'où $[A^*] = [A^*]_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ avec

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_q[Q]}$$

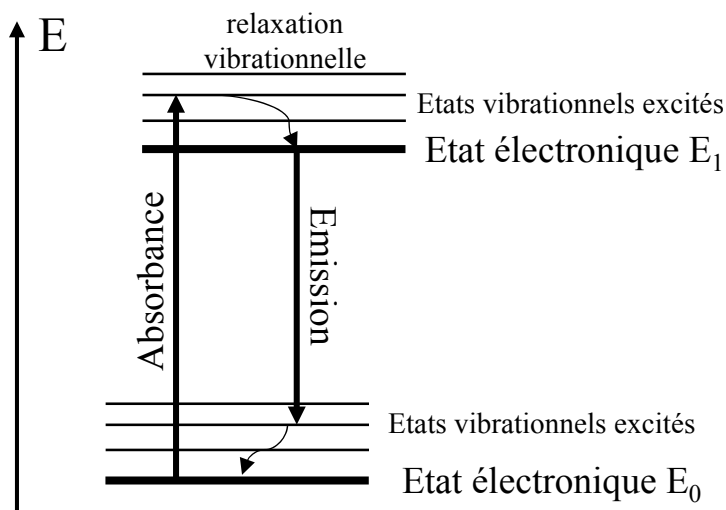
23.

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{k_r + k_{nr} + k_q[Q]}{k_r + k_{nr}} = 1 + \frac{k_q[Q]}{k_r + k_{nr}}$$

D'où l'expression de Stern-Volmer avec

$$K = \frac{k_q}{k_r + k_{nr}}$$

24. L'absorption de photon s'accompagne du passage de fluorophore de son état fondamental à un état excité. Cet état excité est un état vibrationnel excité d'un état électronique excité. Le fluorophore subit ensuite une désexcitation vibrationnelle non radiative, il atteint donc l'état vibrationnel fondamental de l'état électronique excité. Puis le fluorophore réémet de la lumière par désexcitation radiative vers un état vibrationnel excité de l'état électronique fondamental (Figure ci-dessous). Ainsi, l'énergie de photon réémis est inférieure à celle du photon absorbé.



25. Il faut exciter le fluorophore à sa longueur d'onde d'absorption maximale, soit 410 nm.

26. $\frac{\tau_0}{\tau}$ est bien une fonction affine de $p(\text{O}_2)$. L'ordonnée à l'origine est proche de 1. Les caractéristiques de fluorescence du complexe et son inhibition sont compatibles avec un modèle de Stern-Volmer. K_{SV} est la pente de la droite :

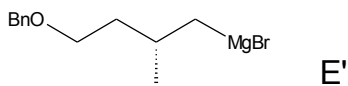
$$K_{SV} = 72 \text{ kPa}^{-1}.$$

27. L'intensité de fluorescence en l'absence d'oxygène est proportionnelle à τ_0 . L'intensité de fluorescence en présence d'oxygène est proportionnelle à τ . On mesure donc le rapport $\frac{\tau_0}{\tau}$, grâce ces deux mesures d'intensité de fluorescence. De plus la valeur de $\frac{\tau_0}{\tau}$ dépend de la pression en dioxygène, selon la loi de Stern-Volmer. Ainsi la mesure de $\frac{\tau_0}{\tau}$ permet, graphiquement ou par le calcul, de retrouver la valeur de $p(\text{O}_2)$.

28. La (+)-kalkitoxine présente 5 carbones asymétriques, et pas d'élément de symétrie, il y a donc $2^5=32$ stéréoisomères de cette molécule que l'on pourrait obtenir par synthèse non stéréosélective.

29. En milieu chiral, la réactivité d'une molécule varie avec sa stéréochimie. Or la (+)-kalkitoxine est envisagée comme médicament, elle devra être administrée dans le corps humain qui est constitué essentiellement de molécules chirales (toutes les protéines notamment). Il faut donc former le bon stéréoisomères, et pas un mélange de stéréoisomères, pour éviter des réactivités (et donc des effets) secondaires non désirés.

30.

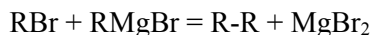


31. Le THF est un solvant aprotique : il ne faut pas de H acides pour ne pas détruire l'organomagnésien, et base de Lewis : il possède des doublets non liants sur l'oxygène qui peuvent interagir avec les lacunes électroniques de l'organomagnésien (qui lui est acide de Lewis). La formation d'un adduit acide-base de Lewis stabilise l'organomagnésien et favorise sa formation.

Lors de la synthèse de l'organomagnésien, il faut éviter la présence d'eau : la verrerie doit être sèche, et les réactifs et solvant anhydres. Le montage doit être isolé de l'humidité de l'air grâce à une garde à CaCl_2 anhydre. En effet, l'organomagnésien formé réagit fortement avec l'eau par réaction acido-basique, en cas d'excès d'eau :

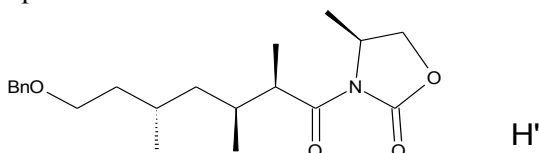


Il faut ajouter goutte-à-goutte la solution de dérivé bromé sur les copeaux de magnésium pour éviter de former un mélange contenant un excès de dérivé bromé et l'organomagnésien. En effet, ils peuvent régir entre eux par couplage de Wurtz :



Il faut enfin prévoir un bain d'eau froide car la réaction est exothermique.

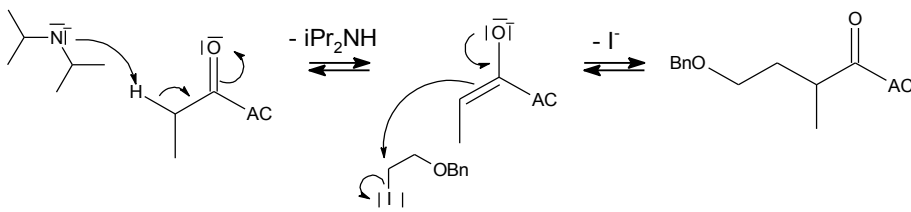
32. La C-alkylation peut former **H'** :



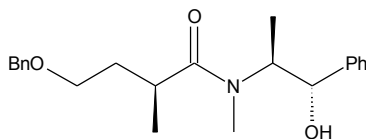
H et **H'** sont diastéréoisomères, ils n'ont pas les mêmes propriétés physiques et peuvent être séparés par CCM.

33. Les amidures ont un pK_a d'environ 35. L'hydrogène de l'alcool va réagir avec le LDA, et le H en alpha de l'amide également. Il faudra donc au moins 2 équivalents de LDA par rapport à **A**.

34. Un premier équivalent de LDA réagit avec la fonction alcool de l'auxiliaire chiral (noté AC). Le deuxième équivalent de LDA réagit avec l'hydrogène en alpha de l'amide pour conduire à la C-alkylation :



35. La formation de **C** est chimiosélective car le composé iodé **B** aurait pu réagir avec l'oxygène de l'auxiliaire chiral pour former une fonction étheroxyde (synthèse de Williamson). La formation de **C** est diastéréosélective car on aurait pu former le composé suivant, diastéréoisomère de **C** :



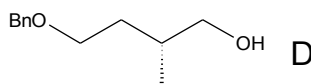
C'est l'encombrement asymétrique de l'auxiliaire chiral qui oriente vers la formation de **C**.

36. L'acide faible permet de reformer l'alcool. On évite d'ajouter un acide fort pour limiter la déshydratation de l'alcool formé.

37. Dans la phase organique (solvant éthanoate d'éthyle), il y a le produit **C**, les réactifs **A** et **B** n'ayant pas réagi, la diisopropyl amine. Dans la phase aqueuse il y a : l'ammoniac, les ions ammonium, les ions chlorures, les ions Li^+ .

Après évaporation du solvant organique, il restera **C**, **B**, **A** et la diisopropyl amine. Il faudra donc réaliser une chromatographie sur colonne pour isoler **C**.

38. Entre **C** et **E**, le carbone de l'amide a été réduit. Il faut donc un traitement réducteur. On choisit donc les conditions c ou d : ce sont des traitements par borohydrures réducteurs qui permettent de former l'alcool **D** :



Par ailleurs, le traitement d est plus rapide, a un meilleur rendement et est plus économe en atomes. On préférera celui-ci.

D peut être transformé en **E** par action de l'acide bromhydrique.

(On peut aussi remarquer que l'on ne connaît pas, dans le cadre du programme de BCPST, de réaction en une étape permettant de passer d'un acide carboxylique, d'un aldéhyde ou d'une cétone à un dérivé bromé.)

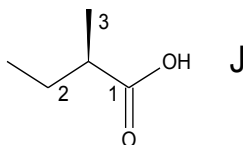
39. Le signal du méthyl est le seul signal d'intégration 3. Il est à 1,07 ppm. Sa multiplicité est *doublet*, en cohérence avec la présence d'un unique proton porté par le carbone voisin.

40. Les protons aromatiques (portés par un cycle benzénique) sont bien visibles entre 7 et 8 ppm.

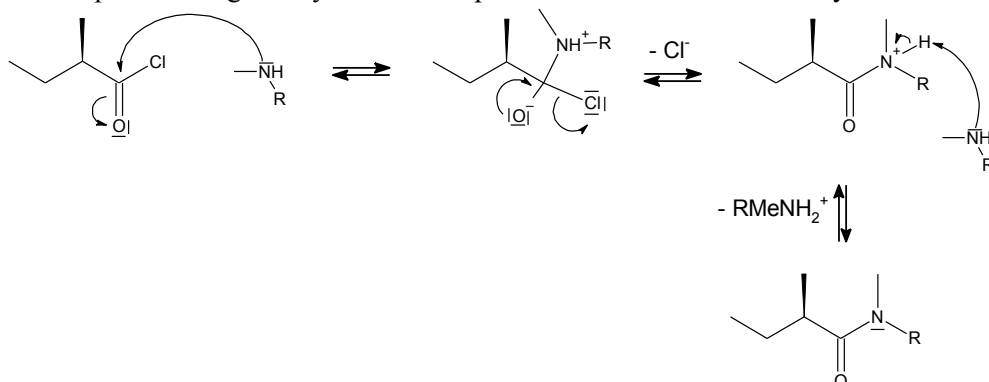
Commentaire : Cette gamme de déplacement chimique pour les protons aromatiques est rappelée dans les données mais nous vous conseillons de la connaître pour gagner un peu de temps.

On note aussi la présence des 2 protons singulets entre l'oxygène et le phényle à 4,54 ppm.

41. **J** est l'acide (R)-2-méthylbutanoïque. Le classement CIP des groupements portés par le carbone asymétrique est donné ci-dessous :

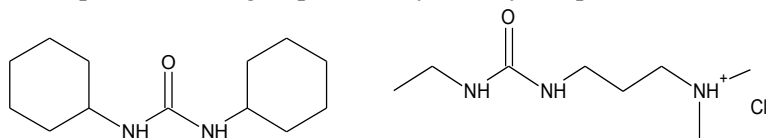


42. On peut envisager la synthèse de **K** par l'action d'un chlorure d'acyle :



43. Le groupement OH de l'acide carboxylique est remplacé par un bon groupe partant. En effet après addition d'amine, suivie d'élimination, on libère une dialkylurée stable. Il s'agit donc ici d'une activation de l'électrophilie de l'acide.

44. La dialkylurée issue de l'EDC est ionique ce qui la rend soluble dans l'eau, celle issue de la DCC possède deux groupements cyclohexyles apolaires.



45. Si **J** réagissait avec une amine achirale RNH_2 (on peut la choisir primaire par exemple), on formerait les deux énantiomères suivants :



On les note respectivement R et S. On forme une proportion x de R et une proportion $(1-x)$ de S. On peut déterminer x grâce à la polarimétrie, c'est-à-dire grâce à la mesure de l'activité optique du mélange de R et S. En effet, d'après la loi de Biot, le pouvoir rotatoire α du mélange vaut :

$$\alpha = [\alpha]_R \ell x c + [\alpha]_S \ell (1 - x) c$$

où $[\alpha]_i$ est le pouvoir rotatoire spécifique du composé i , pour une longueur d'onde et une température donnée ;

ℓ est la longueur de la cuve de polarimétrie ;

c est la concentration totale du mélange.

R et S étant énantiomères on a $[\alpha]_S = -[\alpha]_R$.

On a donc $\alpha = [\alpha]_R \ell c (x - (1 - x)) = [\alpha]_R \ell c (2x - 1)$

$$x = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{[\alpha]_R \ell c} + 1 \right)$$

CONCOURS G2E

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices programmables et alphanumériques sont autorisées. Les téléphones portables, "smartphones" et tout autre objet connecté doivent être éteints au cours de l'épreuve et ne doivent en aucun cas être utilisés même à titre de montre.

L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit. Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.

Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.

La rédaction se fera uniquement à l'encre bleue ou noire et l'utilisation du blanc correcteur et effaceur est interdite. Les découpages et collages sur la copie sont interdits.

Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas si nécessaire.

Données

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

Masse molaire de l'hydrogénocarbonate de sodium : $M = 84,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire du carbonate de sodium : $M = 106,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire du sel de Seignette : $M = 210,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire du sulfate de cuivre : $M = 159,6 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse molaire du saccharose : $M = 342,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Constantes thermodynamiques à 298 K

Couples acide/base

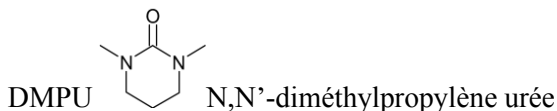
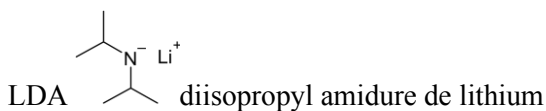
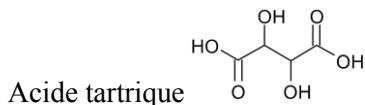
acide tartrique noté H_2T / hydrogénotartrate HT^- $pK_{a1} = 3,0$ hydrogénotartrate HT^- / tartrate T^{2-} $pK_{a2} = 4,5$ hydrogénocarbonate HCO_3^- / carbonate CO_3^{2-} $pK_a = 10,3$ Constante de formation du complexe CuT_2^{2-} $\log \beta_2 = 5,1$ Produit de solubilité de $Cu(OH)_2$ $pK_s = 18,6$

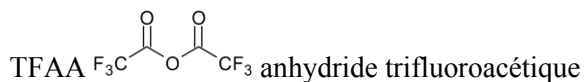
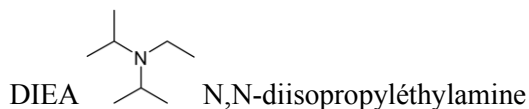
Potentiels standards

 CuT_2^{2-} / Cu_2O $E_1^\circ = 2,13 \text{ V}$ Gluconate $C_6H_{11}O_7^-$ / Glucose $C_6H_{12}O_6$ $E_2^\circ = -0,24 \text{ V}$

Enthalpies standards de formation à 298 K

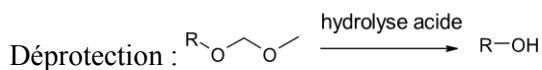
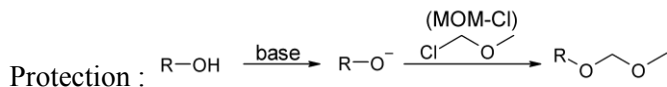
Espèce	saccharose	glucose	fructose	eau
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-2221	-1268	-1265	-286

Enthalpie standard de dissolution de l'hydroxyde de cuivre (II) : $\Delta_{\text{diss}} H^\circ = 146 \text{ kJ.mol}^{-1}$.Formules chimiques

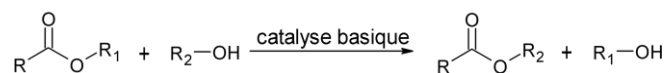


Banque de réactions

Protection des alcools par le MOM (chlorométhoxyméthane)



Réaction de transestérification



Le miel

« Le bon miel est plus sucré que le sucre »

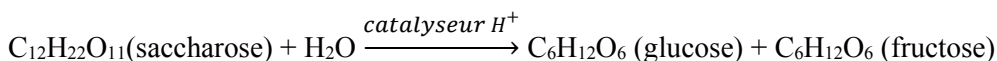
Bernardin de Saint Pierre, leçon de botanique à Paul et Virginie

Le miel est une substance qui résulte d'un mélange complexe de molécules. Il est composé d'environ 17 % d'eau, de 79,5 % de molécules organiques et de 3,5 % de sels minéraux. Cette composition varie d'un miel à l'autre en fonction de son origine.

Partie 1 : Les sucres

A) Étude thermodynamique de l'hydrolyse du saccharose

Le saccharose contenu dans le miel subit une transformation contribuant à augmenter sa teneur en glucose et fructose. En milieu acide, le saccharose est hydrolysé en D-glucose et en D-fructose selon l'équation bilan :



1. Déterminer l'enthalpie standard de la réaction d'hydrolyse du saccharose.
2. Sachant que l'entropie standard de cette réaction est $\Delta_r S^\circ = 4,66 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, déterminer la constante d'équilibre de la réaction à 293 K. Conclure.
3. Étudier l'influence de l'augmentation de la température sur cette transformation.

B) Détermination de la teneur de saccharose dans un miel par osmométrie

On s'intéresse à une solution de saccharose dont on souhaite déterminer sa concentration. La figure 1 représente un dispositif de mesure de la pression osmotique d'une solution.

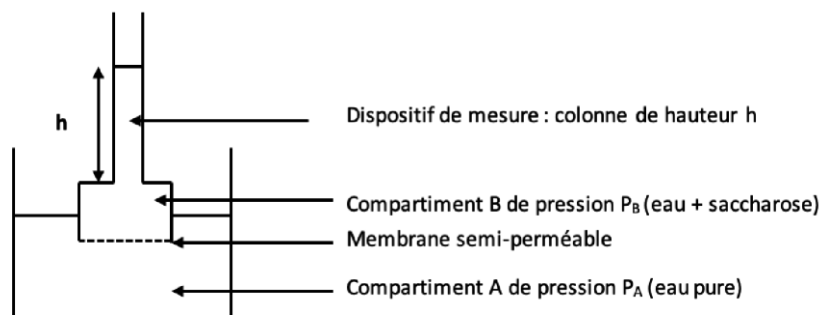


Figure 1 : dispositif de mesure de la pression osmotique d'une solution.

Initialement on remplit le compartiment A d'eau pure et le compartiment B de la solution de glucose à tester de sorte que $h = 0$ cm. On considère que la pression est la même dans les deux compartiments : $P_A = P_B = P_{atmosphérique}$.

4. Exprimer le potentiel chimique du solvant (ici l'eau) dans chacun des deux compartiments sans négliger l'influence de la pression.
5. Comparer ces potentiels chimiques et conclure quant au sens de migration du solvant.

La différence de pression entre les deux compartiments est appelée pression osmotique, notée Π telle que $\Pi = P_B - P_A$. Elle se mesure en pascal (Pa).

6. Établir la relation entre la hauteur de la colonne de fluide h mesurée dans le dispositif de mesure et la pression osmotique Π une fois que le système est à l'équilibre.

Un étalonnage de dispositif de mesure est réalisé en mesurant la pression osmotique de diverses solutions aqueuses de saccharose de concentrations en masse connues. Les résultats expérimentaux des mesures sont représentés sur la figure 2.

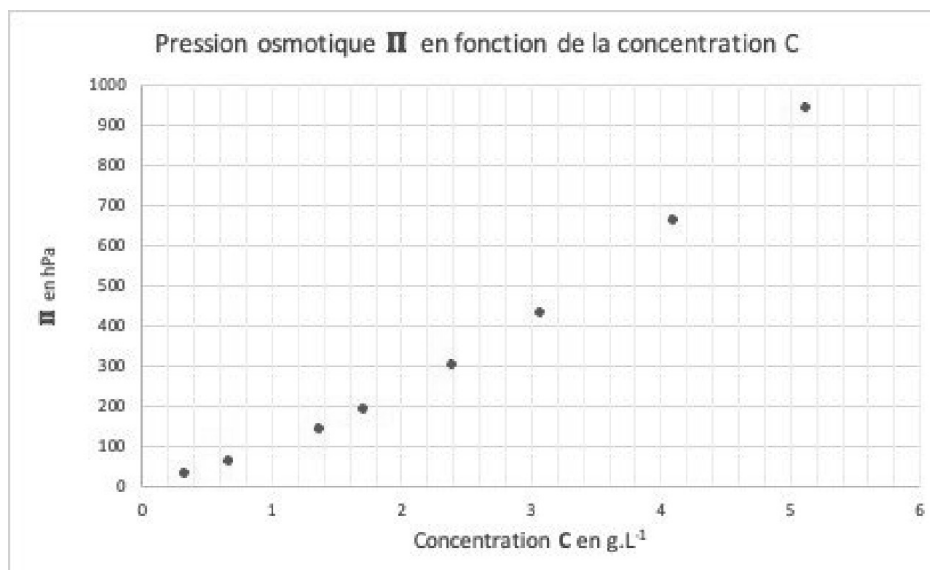


Figure 2 : pression osmotique de diverses solutions aqueuses de saccharose de concentrations connues à 293 K.

Ces valeurs expérimentales peuvent être modélisées par deux modèles.

Modèle 1 : solution aqueuse idéale

La pression osmotique est reliée à la concentration en quantité de matière par la loi de Van't Hoff selon la relation : $\Pi = R T C$

avec R la constante des gaz parfaits, C la concentration en mol.m^{-3} et T la température en kelvin. La pression osmotique est en Pa.

Modèle 2 : solution aqueuse non idéale

La pression osmotique est reliée à la concentration en quantité de matière par la relation suivante : $\Pi = R T C + 0,1036 \times R T C^2$

avec R la constante des gaz parfaits, C la concentration en mol.m^{-3} et T la température en kelvin. La pression osmotique est en Pa.

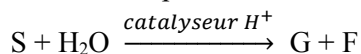
- Donner approximativement la gamme de concentration qui permette de considérer la solution comme idéale.

On prélève 70 g de miel que l'on dilue dans 1 L d'eau. On mesure ensuite la pression osmotique de cette solution à l'aide du dispositif décrit précédemment. On obtient une pression osmotique de 512 hPa à 293 K.

8. Choisir le modèle à utiliser pour déterminer la concentration en saccharose à partir de la valeur mesurée de la pression osmotique de la solution diluée de miel. Justifier.
9. Exploiter les résultats expérimentaux afin de déterminer la teneur en saccharose dans le miel testé, c'est-à-dire la masse de saccharose contenue dans 100 g de miel.

C) Étude cinétique de l'hydrolyse du saccharose

L'hydrolyse du saccharose est modélisée par la réaction simplifiée :



S représente le saccharose, G le glucose et F le fructose.

Les trois constituants sont optiquement actifs. La cinétique de cette réaction est suivie par un polarimètre de Laurent. L'hydrolyse est réalisée à 298 K catalysée par de l'acide chlorhydrique à pH constant.

10. Énoncer la loi de Biot qui relie le pouvoir rotatoire à la concentration en masse des réactifs en précisant toutes les unités.
11. Exprimer la vitesse de disparition du saccharose.

Cette réaction admet un ordre global et sa vitesse a pour expression :

$$v = k[S]^a[H_2O]^b[H_3O^+]^c$$

où k est la constante de vitesse et a, b et c les ordres partiels par rapport à chacune de ces espèces.

12. Montrer que l'on peut simplifier la loi de vitesse et l'exprimer uniquement en fonction de la concentration en saccharose et d'une constante de vitesse k' que l'on définira.
13. On suppose un ordre partiel égal à 1 par rapport au saccharose. Exprimer l'évolution de la concentration en saccharose en fonction du temps.

14. Exprimer le pouvoir rotatoire α_0 de la solution à l'instant $t = 0$ s, le pouvoir rotatoire α de la solution à un instant t , et le pouvoir rotatoire α_∞ de la solution à $t = +\infty$.
15. Montrer que : $\ln \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = -k't$.
16. À partir des mesures suivantes réalisées à 25°C, déterminer la valeur de k' .

t (en min)	0,00	7,180	18,00	27,05	36,80	56,07	101,7	∞
α en °	24,09	21,405	17,73	15,00	12,40	7,80	0,30	-10,74

17. L'énergie d'activation de cette réaction est de 120 kJ.mol⁻¹. Estimer le temps au bout duquel 99% du saccharose est transformé en glucose et fructose à la température de 20°C dans le cas d'une hydrolyse acide.
18. Commenter alors les conditions de conservation d'un miel : « à conserver à l'abri de la lumière et dans un milieu sec ».

D) Dosage des sucres réducteurs

Le miel contient un mélange de sucres réducteurs dont le glucose. On étudie la méthode de dosage dite de Nelson-Somogy, décrite dans *Journal of biological Chemistry*, volume 153, issue 2, May 1944.

Cette méthode consiste à faire réagir les sucres réducteurs avec un complexe de cuivre – ion tartrate. Le protocole expérimental permettant la formation du complexe est décrit dans le document 1.

La réaction entre le complexe cuivre – ion tartrate formé et les sucres réducteurs conduit à la formation d'oxyde cuivreux Cu₂O.

On fait réagir ensuite l'oxyde cuivreux formé avec un réactif arsénio-molybdique. Il se forme un complexe du cuivre bleu permettant un suivi spectrophotométrique.

19. Représenter sur un axe gradué en pH le diagramme de prédominance de l'acide tartrique. On représentera les différentes espèces en formule semi-développée auxquelles on associera les notations H₂T, HT⁻ et T²⁻.

Document 1 : formation du complexe cuivre – ion tartrate

La méthode est la suivante : « à 25°C, dissoudre 20,2 g de carbonate de sodium Na_2CO_3 , 12,0 g de sel de Seignette (tartrate de sodium et de potassium), 16,0 g d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 et 180 g de sulfate de sodium Na_2SO_4 dans 750 mL d'eau distillée. Puis on y ajoute 2,60 g de sulfate de cuivre CuSO_4 . Chauffer à 70 °C et agiter pour éliminer les bulles d'air. On obtient une solution limpide. Si un trouble persiste, filtrer la solution ».

Le protocole fait remarquer que la solution doit donc être utilisée rapidement car après un certain temps d'attente un précipité risque d'apparaître.

Concentrations apportées en quantité de matière dans la solution :

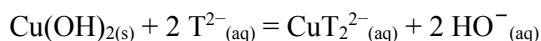
$$C(\text{HCO}_3^-) = 0,25 \text{ mol.L}^{-1} \quad C(\text{CO}_3^{2-}) = \text{à calculer} \quad C(\text{Cu}^{2+}) = 0,022 \text{ mol.L}^{-1} \\ C(\text{T}^{2-}) = 0,076 \text{ mol.L}^{-1}$$

20. Calculer la concentration en quantité de matière en ions carbonate dans la solution décrite dans le document 1, puis en déduire le pH de la solution.

On étudie dans un premier temps le comportement des ions cuivre en solution aqueuse en l'absence d'ions tartrate. Pour cela, on considère une solution modèle $S_{\text{modèle}}$ formée en dissolvant dans 750 mL d'eau distillée 20,2 g de carbonate de sodium Na_2CO_3 , 16,0 g d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 et 2,60 g de sulfate de cuivre CuSO_4 . Les concentrations en quantité de matière apportées dans la solution modèle sont donc les mêmes que celles de la solution décrite dans le document 1.

21. Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de cuivre (II). Conclure.
22. En appliquant la loi de Van't Hoff, déterminer le produit de solubilité, noté K'_s , de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à 343 K (70 °C).

On cherche à présent à comprendre le rôle des ions tartrate dans le protocole décrit dans le document 1. L'équation de la réaction de redissolution de l'hydroxyde de cuivre par les ions tartarte s'écrit :



23. Exprimer puis calculer la constante thermodynamique de cette réaction à partir des données du problème à 343 K. On suppose que la constante globale de formation du complexe est indépendante de la température.
24. Calculer la solubilité de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (s) dans le milieu réactionnel. On précise que la solution est tamponnée au pH calculé précédemment.
25. En déduire si l'on peut expliquer la limpidité de la solution obtenue uniquement d'un point de vue thermodynamique.
26. Compte tenu des informations du protocole, proposer une explication à l'obtention d'une solution limpide. Quel est alors le précipité évoqué dans le protocole dans les phrases « si un trouble persiste » et « un précipité réapparaît » ?

L'espèce qui réagit avec les sucres réducteurs sera notée CuT_2^{2-} .

27. Après avoir écrit les demi-équations électroniques relatives aux couples $\text{CuT}_2^{2-}/\text{Cu}_2\text{O}$ et gluconate $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^- / \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$, écrire la réaction modélisant de l'oxydation du glucose par le complexe du cuivre CuT_2^{2-} en milieu basique.
28. Calculer la constante thermodynamique associée à cette transformation.

L'oxyde cuivreux formé est totalement dissous par le réactif de Nelson-Somogyi par une transformation quantitative et stœchiométrique qu'on ne décrira pas. Le complexe du cuivre formé absorbe dans le visible. La détermination de la concentration en sucre se fera par mesure spectrophotométrique.

À partir d'échantillons de solutions diluées de sucre de concentrations connues on trace la droite d'étalonnage de la figure 4 en mesurant les absorbances à 650 nm.

On prélève 100 mg de miel que l'on dissout dans 1 L d'eau. L'échantillon est traité selon la méthode de Nelson-Somogyi. La solution obtenue est diluée 1000 fois, puis on a mesuré une absorbance de 0,26.

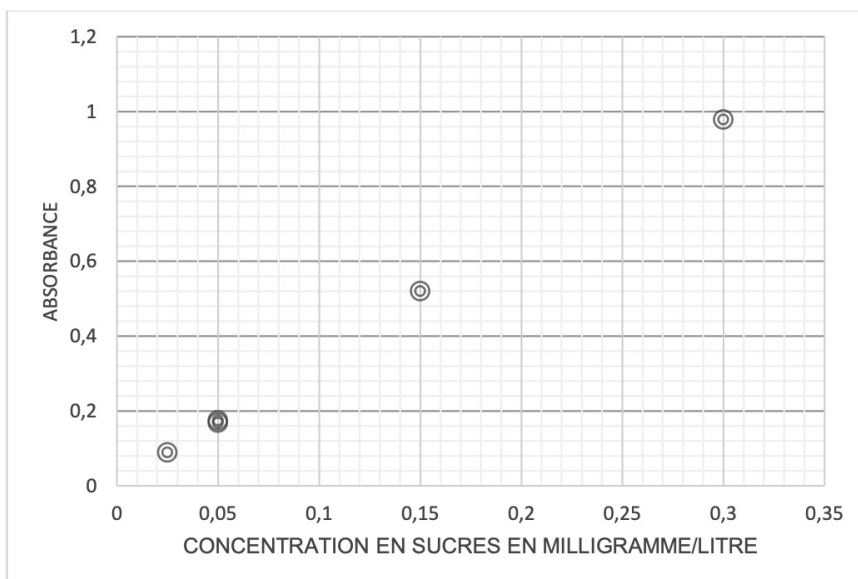


Figure 4 : absorbance en fonction de la concentration en sucres.

29. Expliquer le choix d'utiliser des solutions diluées.

30. Déterminer la teneur en sucre dans le miel.

Partie 2 : Acidité libre d'un miel

Le pH d'un miel doit être compris entre 3,5 et 5,5 selon son origine. L'acidité d'un miel fait partie de ses caractéristiques et est un critère de qualité. La législation européenne impose une acidité libre maximale de 40 meq.kg^{-1} . Elle correspond à la quantité de matière d'ions hydroxyde qu'il faut ajouter à 1 kg de miel pour qu'il atteigne un pH égal à 7. Par exemple, pour un miel à 40 meq.kg^{-1} on doit ajouter 40 mmol d'ions hydroxyde pour amener 1 kg de ce miel à $\text{pH} = 7$.

Pour déterminer l'acidité libre d'un miel, on prélève 3,6 g de miel liquide que l'on dissout dans 100 mL d'eau. On place cette solution dans un bécher et on y verse à l'aide d'une burette graduée une solution de soude de concentration $C_b = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On relève le pH en fonction du volume de soude versé noté V_b . On trace la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ de la figure 5.

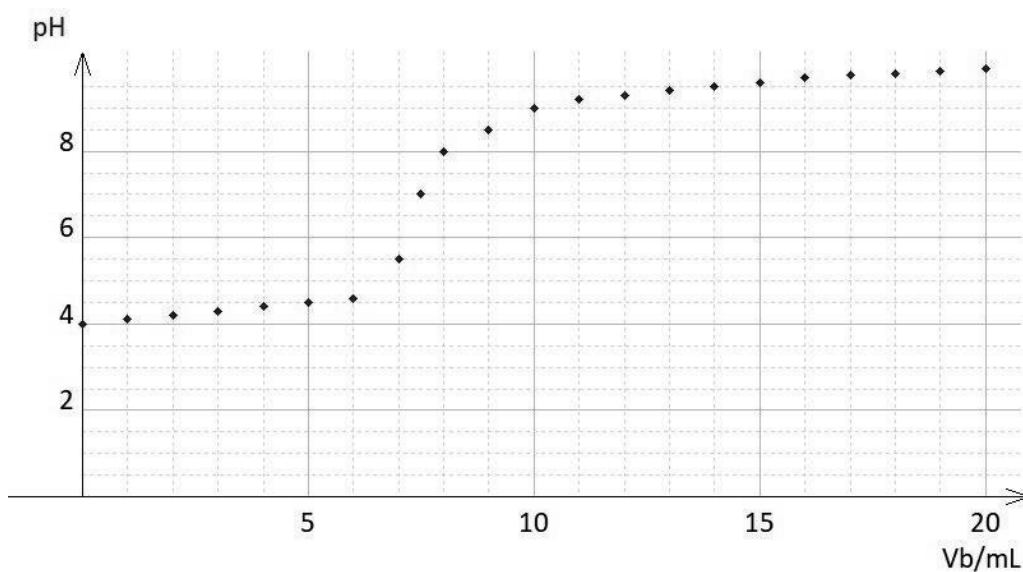
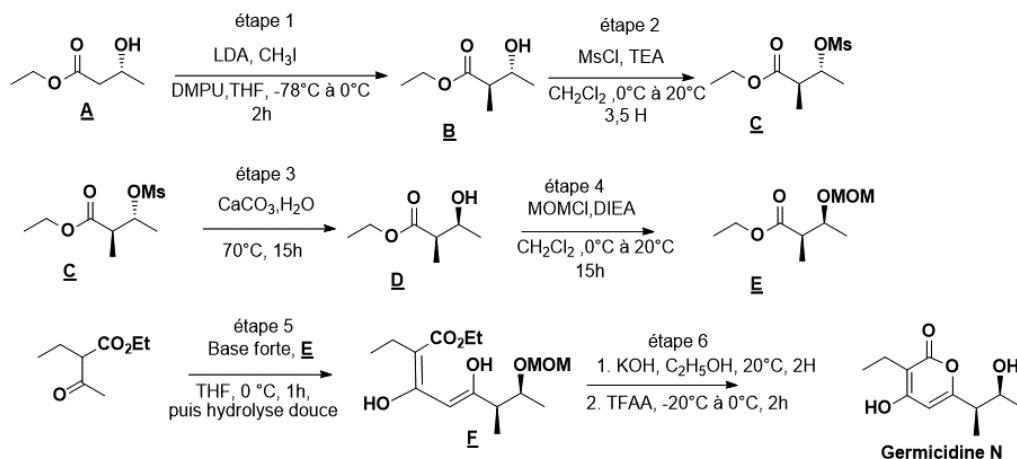


Figure 5 : évolution du pH de la solution testée en fonction du volume de soude versée.

31. Décrire le protocole de préparation de la solution de miel en décrivant la verrerie utilisée.
32. Déterminer si le miel utilisé respecte la législation européenne.

Partie 3 : Germicidine

Des germicidines existent naturellement dans le miel. Les germicidines sont un groupe de produits naturels issus des espèces de *Streptomyces* qui agissent comme inhibiteur autorégulateur de la germination des spores. Les germicidines présentent une utilisation potentielle en tant que produits pharmaceutiques en qualité d'antibiotique ou antifongique. On se propose d'étudier la synthèse de la germicidine N présentée par Douchi *et al.*, *Synthetic Communications*, avril 2020 et représentée sur la figure 6.



33. Donner le stéréodescripteur de l'atome de carbone asymétrique du composé **A**.
34. Sachant que la DMPU et le THF sont des solvants lors de la synthèse, identifier le rôle du LDA dans l'étape 1.
35. Donner le mécanisme de l'étape 1 sans chercher à justifier la stéréochimie.
36. Dans l'étape 3, CaCO_3 joue le rôle de donneur d'ions hydroxyde. Identifier l'intérêt de l'enchaînement des deux étapes 2 et 3 en expliquant :
 - l'intérêt global de la séquence,
 - le rôle de chacune de ces étapes pour transformer le composé **B** en composé **D**.
 - le mécanisme de l'étape 3.
37. Expliquer pourquoi l'hydroxyde de sodium n'a pas été utilisé à la place de CaCO_3 pour l'étape 3.
38. Expliquer la formation du composé **F**.
39. La première partie de l'étape 6 est une réaction de transestérification (voir données). Sachant que cette transformation se fait selon un mécanisme d'addition suivie d'une élimination, proposer un mécanisme réactionnel pour cette transformation.
40. Identifier une étape de protection d'un groupe caractéristique dans cette synthèse en expliquant son intérêt (c'est-à-dire pourquoi sa présence est nécessaire).

FIN DU SUJET

1. $\Delta_R H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_R H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_R S^\circ}{R}\right) = 7,6 \cdot 10^4$. Cette réaction est quantitative car sa constante est supérieure à 10^4 .

3. $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT^2}$. Cette réaction est exothermique ($\Delta_R H^\circ < 0$). Donc K° diminue avec la température. Cette réaction est favorisée à basse température.

4. Compartiment A : eau pure.

$$\mu_{H_2O,A}(P_A, T) = \mu^\circ_{H_2O} + v_{mol,H_2O}(P_A - P_0)$$

Où $\mu^\circ_{H_2O}$ est le potentiel chimique de l'eau liquide pure à $P = P_0$, et v_{mol,H_2O} est le volume molaire de l'eau liquide pure supposé indépendant de P .

Compartiment B : eau + saccharose.

$$\mu_{H_2O,B}(P_B, T, x_{H_2O}) = \mu^\circ_{H_2O} + v_{mol,H_2O}(P_B - P_0) + RT \ln x_{H_2O}$$

Où x_{H_2O} est la fraction molaire en eau dans le mélange eau/saccharose du compartiment B.

5. Initialement $P_A = P_B = P_0$, donc

$$\mu_{H_2O,B} = \mu^\circ_{H_2O} + RT \ln x_{H_2O} < \mu_{H_2O,A} = \mu^\circ_{H_2O}, \text{ car } x_{H_2O} < 1.$$

L'eau va circuler du compartiment de plus haut potentiel chimique, vers le compartiment de plus bas potentiel. L'eau va passer du compartiment A au compartiment B.

La pression B va alors évoluer, sous l'effet de la colonne d'eau. x_{H_2O} va également évoluer, se rapprochant de 1. Le système va atteindre un équilibre, caractérisé par l'équilibre des potentiels chimiques de l'eau.

6. L'équation de la statique des fluides est $\frac{dP}{dz} = -\mu g$, avec z l'altitude, μ la masse volumique de l'eau liquide, et g l'accélération de la pesanteur. En considérant l'eau liquide incompressible (μ constant), par intégration on trouve

$$P_B = P_0 + \mu gh$$

d'où

$$\Pi = P_B - P_A = \mu gh$$

7. Les trois premiers points étant à peu près alignés avec l'origine, on peut considérer le modèle 1 valable, et donc la solution idéale, pour des concentrations massiques inférieures à 1,5 g.L⁻¹.

8. On choisit le modèle 2 pour retrouver la concentration. On est en effet au-delà de la zone pour laquelle la relation entre pression osmotique et concentration est linéaire.

9. On résout le polynôme $0,1036 RTC^2 + RTC = 51200$. On trouve $C = 10,2 \text{ mol.m}^{-3}$. On a donc $C_{\text{mol}} = 1,02.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, et $C_{\text{mass}} = C_{\text{mol}}.M_{\text{saccharose}} = 3,49 \text{ g.L}^{-1}$ (qu'on aurait pu retrouver graphiquement, mais avec moins de précision !).

Dans 70 g de miel, il y a donc 3,49 g de saccharose. Dans 100 g de miel, il y a 4,99 g de saccharose.

Commentaire : Cette mesure osmométrique n'est pas appliquée au miel. L'osmométrie n'est absolument pas sélective et ne permettra pas de mesurer la quantité de saccharose dans un miel. On mesure bien ici la concentration d'un sirop de saccharose, contrairement au sous-titre de la partie 1.B. L'osmométrie, appliqué au miel, permettra de mesurer la somme des quantités de matières de chacun des constituants du miel. (On dit que la pression osmotique est une propriété colligative). En considérant que le miel contient 17% d'eau, et donc 83% de « solutés », c'est-à-dire molécules et ions, on pourrait, de manière plus pertinente, calculer la masse molaire moyenne de ces solutés.

Les propriétés colligatives sont d'ailleurs le plus souvent utilisées pour mesurer des masses molaires, ou des masses molaires moyennes, dans le cas d'échantillons polydispersés, comme des polymères.

10. Étant donné que les trois sucres sont chiraux, on a :

$$\alpha = ([\alpha]_S C_S + [\alpha]_G C_G + [\alpha]_F C_F) \ell$$

α est le pouvoir rotatoire du mélange en degré

ℓ est la longueur de la cuve en dm

Les $[\alpha]_i$ sont les pouvoirs rotatoires spécifiques des sucres en $^{\circ}.\text{dm}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{cm}^3$.

Les C_i sont les concentrations massiques en sucres, en g.cm^{-3} .

11.
$$v = -\frac{d[S]}{dt}$$

12. En considérant $[H_2O] \gg [S]$, on a, quel que soit t, $[H_2O] = [H_2O]_0$.

De plus, l'énoncé précise que le pH est constant. $[H_3O^+] = [H_3O^+]_0$.

$$v = k'[S]^a \text{ avec } k' = k[H_2O]_0^b[H_3O^+]_0^c$$

13. $\frac{d[S]}{dt} + k'[S] = 0$; $[S](t) = [S]_0 e^{-k't}$

14. $\alpha_0 = [\alpha]_S \ell [S]_0$

De plus, quel que soit t, $[G] = [F] = [S]_0 - [S]$.

Donc $\alpha = [\alpha]_S \ell [S]_0 e^{-k't} + ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \ell [S]_0 (1 - e^{-k't})$

Enfin, $\alpha_\infty = ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \ell [S]_0$

15.

$$\alpha - \alpha_\infty = [\alpha]_S \ell [S]_0 e^{-k't} - ([\alpha]_G + [\alpha]_F) \ell [S]_0 e^{-k't}$$

$$\alpha - \alpha_\infty = ([\alpha]_S - [\alpha]_G - [\alpha]_F) \ell [S]_0 e^{-k't}$$

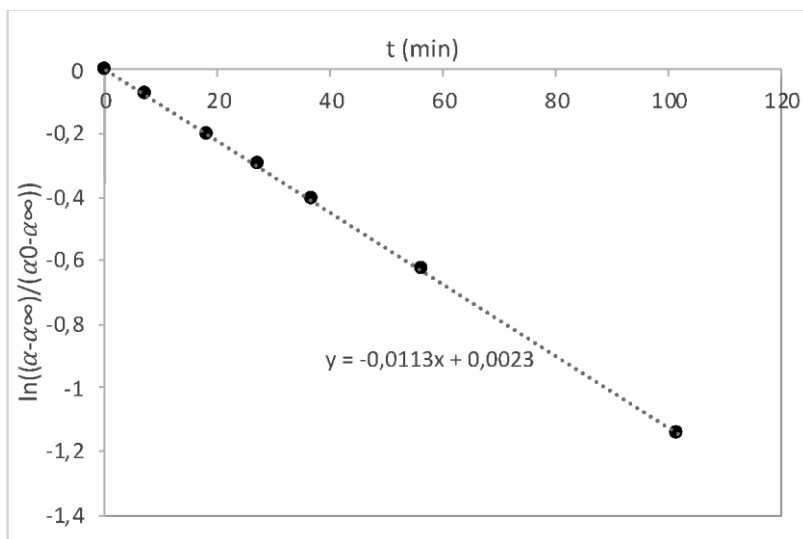
$$\alpha_0 - \alpha_\infty = ([\alpha]_S - [\alpha]_G - [\alpha]_F) \ell [S]_0$$

$$\frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = e^{-k't}$$

$$\ln \frac{\alpha - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty} = -k't$$

16.

t (en min)	0,00	7,180	18,00	27,05	36,80	56,07	101,7	∞
α en °	24,09	21,405	17,73	15,00	12,40	7,80	0,30	-10,74
$\ln((\alpha - \alpha_\infty)/(\alpha_0 - \alpha_\infty))$	0	-0,08	-0,202	-0,302	-0,409	-0,631	-1,149	



$$k' = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

17. D'après la loi d'Arrhenius, $k'(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} = \frac{k'_0}{e^{\frac{-E_a}{RT_0}}} e^{\frac{-E_a}{RT}}$

Avec $T_0 = 298 \text{ K}$, et $k'_0 = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ obtenu à la question précédente

$$k'(T) = k'_0 e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

On trouve, pour $T = 293 \text{ K}$, $k' = 4,94 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

On cherche t_{99} le temps au bout duquel 99% du saccharose est hydrolysé.

$$\frac{1}{100} [S]_0 = [S]_0 e^{-k' t_{99}}$$

$$-k' t_{99} = \ln \frac{1}{100}$$

$$t_{99} = \frac{\ln 100}{k'}$$

On trouve $t_{99} = 932 \text{ minutes} = 15,5 \text{ h}$

18. L'eau étant un réactif de l'hydrolyse du saccharose, il faut limiter sa présence pour limiter l'hydrolyse du saccharose. La différence de vitesse d'hydrolyse entre 20° et 25° est faible. Ainsi, on peut faire l'hypothèse que la conservation au réfrigérateur ne soit pas nécessaire. Enfin, l'influence de la lumière n'a pas été étudiée ici, donc on ne peut pas commenter la nécessité de stocker le miel à l'abri de la lumière.